

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-166580

(43) 公開日 平成8年(1996)6月25日

(51) Int.Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 F 1/1333	5 0 0			
B 3 2 B 27/00		B 9349-4F		

審査請求 未請求 請求項の数10 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平6-333514

(22) 出願日 平成6年(1994)12月14日

(71) 出願人 000000941

鎭淵化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(72) 発明者 高瀬 純治

兵庫県明石市西明石町5丁目5-20

(72) 発明者 藤井 貞男

兵庫県神戸市北区筑紫が丘8-4-9

(74) 代理人 弁理士 伊丹 健次

(54) 【発明の名称】 耐熱性光学プラスチック積層シート及びその製造方法

(57) 【要約】

【構成】 ポリカーボネート系樹脂とポリアリレート系樹脂との混合物からなる光学的に透明な少なくとも一つの第1層と、該層よりガラス転移温度の低い光学的に透明な材料からなる第2層とを積層してなる、耐熱性と透明性に優れた光学プラスチック積層シート。

【効果】 耐衝撃性、剛性を備え、且つ優れた光学的特性を有する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリカーボネート系樹脂とポリアリレート系樹脂との混合物からなる光学的に透明な少なくとも一つの第1層と、該層よりガラス転移温度の低い光学的に透明な材料からなる第2層とを積層してなる、耐熱性と透明性に優れた光学プラスチック積層シート。

【請求項2】 第1層を第2層の両面に配置してなる請求項1記載の光学プラスチック積層シート。

【請求項3】 リターデーションが50nm以下である請求項1又は2記載の光学プラスチック積層シート。

【請求項4】 少なくとも一つの第1層が、100nm以上のリターデーションを有する複屈折性の材料からなる、請求項1～3記載の光学プラスチック積層シート。

【請求項5】 第1層と第2層が直接積層されてなる請求項1～4記載の光学プラスチック積層シート。

【請求項6】 第2層がポリカーボネートからなる請求項1～5記載の光学プラスチック積層シート。

【請求項7】 表面に透明導電層を有する請求項1～6記載の光学プラスチック積層シート。

【請求項8】 第1層を構成する、ポリカーボネート系樹脂とポリアリレート系樹脂との混合物からなるフィルムと、第2層を構成する、第1層よりガラス転移温度の低い光学的に透明なフィルムを、直接加熱積層することを特徴とする、耐熱性と透明性に優れた光学プラスチック積層シートの製造方法。

【請求項9】 積層する第1層のフィルムが、溶剤キャスト法により得られたフィルムである請求項8記載の製造方法。

【請求項10】 請求項1～7記載の光学プラスチック積層シートを用いた光エレクトロニクス素子用耐熱性透明基板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は光学的に透明でかつ耐熱性を有する光学プラスチック積層シート及びその製造方法、並びに該積層シートを用いた耐熱性透明基板に関する。

【0002】

【従来の技術】エレクトロニクス技術の急速な進歩にともない、液晶表示素子に代表される光エレクトロニクス素子が注目されており、素子を透明導電層を有するガラス基板上に形成することにより各種用途に供されている。特に、携帯型機器に組み込んだ場合、ガラスの大きな比重のため機器の重量が大きくなり、そのためガラス基板の薄厚化が指向され0.4mm程度の基板が利用可能となった。しかし、ガラスの機械的強度、特に脆性に課題があり、素子の耐久性を低下させるため、強化ガラス等の特殊な処理をした基板の利用や、素子を衝撃から保護するために、金属フレームや表面保護用のプラスチックシートを用いる等の対策が実施されている。しかし、

該素子の製造プロセス中での割れによる歩留り低下という課題を有している。

【0003】以上のように、軽くて割れにくい基板が強く望まれており、軽量性、耐衝撃性の点からプラスチック基板を用いた表示素子に対する期待は大きく、0.4mm程度の厚みを有するプラスチック基板に対するいくつかの試みが試されている。

【0004】耐熱性が高くかつ表面平滑性の良いプラスチック基板材料を得る代表的な方法としては、溶剤キャスト法が知られているが、剛性を持たせるためにフィルムを厚膜化する場合、発泡等の欠陥が生じ易い他、生産性が大幅に低下するので工業の実施は難しく、200μm程度が限界である。また、溶融押出法により厚膜化した場合、光学的等方性が損なわれる他、成形時のダイラインによる表面平滑性や外観が悪く、液晶表示用基板として用いることは困難である。

【0005】そのため、ポリメチルメタクリレートや変性オレフィンの様な本質的に低複屈折材料であるプラスチックや、特開平8-194501号にみられるような架橋アクリルやエポキシの如き硬化型プラスチックをシート状に成形して利用することが検討されているが、前者はガラスプロセスで必要とされる耐熱性が無く、後者は生産性が悪く量産実用性に欠ける等の課題を有している。また、前記耐熱光学フィルムを積層しシート化することも可能であるが、耐熱性と信頼性に優れた接着剤が無いことや、加熱積層する場合は、高い処理温度が必要となり、樹脂の変性・着色等、特性の好ましくない劣化が起こる。従って、ガラスプロセスと互換性を保つことの出来る剛性と耐熱性を持ち、耐衝撃性に優れ、かつ、透明・低リターデーション等の光学的特性を満足する工業的に利用可能な材料は未だ見いだされていない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、光学的に透明でかつ耐熱性を有する光学プラスチック積層シート及びその製造方法、並びに該積層シートを用いた耐熱透明基板を提供するものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは前記目的を達成すべく鋭意検討を重ねた結果、高耐熱性を受け持つ層と室温における物理的性質を受け持つ層の積層構造にすることにより、剛性・光学的特性及び耐熱性を合わせ持つ光学プラスチックシートが得られることを見出し本発明に到った。

【0008】即ち、本発明の第1は、ポリカーボネート系樹脂とポリアリレート系樹脂との混合物からなる光学的に透明な少なくとも一つの第1層と、該層よりガラス転移温度の低い光学的に透明な材料からなる第2層とを積層してなる、耐熱性と透明性に優れた光学プラスチック積層シートを、本発明の第2は、第1層を構成する、ポリカーボネート系樹脂とポリアリレート系樹脂との混

合物からなる光学的に透明なフィルムと、第2層を構成する第1層よりガラス転移温度の低い光学的に透明なフィルムを、直接加熱積層することを特徴とする、耐熱性と透明性に優れた光学プラスチック積層シートの製造方法を、本発明の第3は、上記光学プラスチック積層シートを用いた光エレクトロニクス素子用耐熱性透明基板を、それぞれ内容とする。

【0009】本発明は、高ガラス転移温度を有する耐熱性の高い材料からなる第1層と、低ガラス転移温度を有する材料からなる第2層とからなる積層構造を有するシートである。第1層を構成する材料のうち、ポリカーボネートは通常工業的に利用できるビスフェノールA型ポリカーボネートが入手の容易さとコストから好ましい。混合物のT_gを高く保つため、混合されるポリアリレートには高いT_gを必要とする。このようなポリアリレートを例示すると、ビスフェノール成分として、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、4, 4'-(α -メチルベンジリデン)ビスフェノール、9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン等が挙げられ、これらは単独又は2種以上組み合わせて用いられる。フタル酸成分としてはテレフタル酸、イソフタル酸が好ましく、これらは単独又は2種以上組み合わせて用いられる。テレフタル酸、イソフタル酸を組み合わせて用いる場合の比率は、10:90~90:10が望ましい。この範囲を越えると結晶性が大きくなり透明性等に悪影響を及ぼす傾向がある。また、テレフタル酸の比率が高いほどT_gは高くなる。重合反応としては、エステル交換等の熔融重合、界面重縮合等の溶液反応が選択できる。ポリカーボネート系樹脂とポリアリレート系樹脂の混合物は光学的に透明なフィルムを構成し高いT_gを保つならばどのような比率で混ぜてもよいが、複屈折の小さいフィルムを得たい場合、及びコスト面からは、ポリカーボネートを10~90重量%、好ましくは40~90重量%含むのがよい。

【0010】第1層は、該層よりも低ガラス転移温度を有する第2層の片面もしくは両面に積層化され、第2層の高温加熱時の熱変形を防止する役割を果たしている。第1層の厚みは、積層シートの厚みや、要求される耐熱形状安定性により決定されるが、通常、積層シートの20~80%である。該積層シートを単に液晶表示装置用基板として用いる場合、シートは低リターデーションであることが必要であり、液晶表示装置の種類にもよるが、一般に50nm以下が好ましく、より好ましくは20nm以下である。また、該シートに位相差の機能を付与する場合は、積層する少なくとも一つの層に予め特定のリターデーションを付与した後積層することにより容易に得ることができる。一般には、100nm以上、好ましくは300nm以上のリターデーションを付与することが要請される。特に、高耐熱性を有する第1層に特定のリタ

ーデーションを付与することが、得られた位相差シートの熱安定性にとり都合がよい。

【0011】第1層に特定のリターデーションを付与するには、上記した高分子材料を配向させることにより得ることができる。一般には、光学的に異方性の少ない高分子フィルムを1軸又は2軸に延伸することにより得ることができる。これらのフィルムは公知のフィルム化技術により得ることができるが、表面性と光学的特性から、溶剤キャスト法によるフィルムが最も好ましく用いられる。

【0012】リターデーションは、フィルムの膜厚と分子の配向程度により決定され、分子の配向は延伸条件により大きく左右される。従って、リターデーションを精密に制御するためには、第1層の厚みを比較的薄くし、延伸条件の制御幅を大きく取ることが好ましい。そのため、第1層の厚みは20~150 μ mから選択されるのが望ましく、より好ましくは40~100 μ mである。また、特開平2-160204号や特開平3-85519号に見られるように、面内方向のいずれの屈折率とも異なるように膜厚方向の屈折率を調整した特殊な材料も好適に用いることができる。この場合においても、第1層は、単層のみならず2層以上の複層であってもよい。

【0013】第2層を構成する材料としては、一般には低複屈折性を有し、厚膜化が容易な材料から構成され、耐熱性は第1層より低いものを用いる。加熱融着法等により、積層プロセスにて第2層がガラス転移温度以上に加熱される場合、低複屈折性を有しない材料を用いることも可能であり、第2層に要求される光学的な初期特性は大幅に緩和される。第2層を構成する材料のガラス転移温度は、要求される耐熱性の程度に依存するが、一般には100 $^{\circ}$ C以上であれば良く、好ましくは140 $^{\circ}$ C以上で、第1層を構成する材料のガラス転移温度よりも20 $^{\circ}$ C以上低いことが好ましく、更に40 $^{\circ}$ C以上低いことが一層好ましい。本発明の積層プラスチックシートの耐熱性は、第1層の耐熱性からの寄与が大きい。第2層は単層又は2層以上の複数層からなる。

【0014】第2層を構成する材料は、第1層との親和性に優れた材料が好ましく、最適プラスチック材料を選択する必要がある。第2層は、常温でのシートの剛性を出すための役割を果たしている。また、熱的変形に対しては第1層により守られているため、ガラス転移温度以上の高温加熱時においても、その片面あるいは両面に存在する高ガラス転移温度を有する第1層の保護を受け、加圧等の応力に対しても流動すること無く形態を保持する。第2層の厚みは、第1層厚みの場合と同様に、積層シートに要求される特性により決定されるが、積層シート全体の厚みの80~20%が選択される。

【0015】本発明のプラスチック積層シートは、各層を構成するプラスチックを溶融共押出法により成形することができるが、各層を単独にて溶剤キャスト法

や溶融押出法により必要とする厚みにフィルム化した後ラミネートすることにより容易に高品位のプラスチック積層シートを得ることができる。接着剤を用いてラミネートすることも可能であるが、積層シートの耐熱性を損なうことのないように接着剤を選択する必要がある。高温時の特性から加熱ラミネートが好ましい。この場合は、第1層と第2層の親和性を考慮して材料選択を行う必要がある。

【0016】第2層の好適な材料としては、比較的低ガラス転移温度を有するポリエステル、ポリアリレート又はポリカーボネート等が挙げられ、これらは単独又は2種以上組み合わせ用いられる。ビスフェノールA型ポリカーボネートはエンジニアリングプラスチックとして広く利用されており、また、ガラス転移温度が約150℃と適度な値を有すると共に、第1層と高い親和性を有しており、特性・コストの点から第2層材料として特に好ましい。

【0017】本発明の耐熱光学プラスチック積層シートは、上記の如く、第1層と第2層とを積層してなるので、光学的特性に優れた薄厚フィルムを得やすいという溶剤キャスト法の特長を生かし、低コストで耐熱厚膜シートを得ることができるという特徴を有している。また、ラミネート法により積層シートを得る場合、高耐熱層(第1層)は光学的特性や表面平滑性の点から溶剤キャスト法により成膜したフィルムを用いることができる。更に、比較的低ガラス転移温度を有する材料は溶融押出法で光学的特性の良好なフィルムを生産性高く得ることが容易であるという特徴を利用し、第2層は溶融押出フィルムを用い、積層シートのコストを低減することも可能である。

【0018】また、加熱ラミネート法によれば、一般的には、第2層はラミネート時にガラス転移温度以上に加熱されるため、熱アニールの効果を受けることになり、単一フィルムで有していた複屈折は、熱アニールにより低下改善され、その結果、得られた積層シートは、単一フィルムのリターデーションの総和より小さくなるという特徴を有する。好適な加熱ラミネートの方法の一つは、加熱ロールあるいはベルトによる加熱・加圧ラミネート法である。必要とする加熱温度はラミネートする材料により異なるが、第2層を構成する材料のガラス転移温度より高く、第1層を構成する材料のガラス転移温度より低い温度が好適である。熱ラミネートは、比較的低温にて予備圧着した後、ラミネート温度に加熱し本圧着する等、加熱を複数の段階に分けて実施することも可能である。熱ラミネート時の気泡巻き込みを防止するため、真空ラミネート方式も好適に使用可能である。上記の如き構造の本発明のプラスチック積層シートは、剛性等、プロセスでのガラスとの共用又は互換性を保つため、厚みは0.2~1mmが好適であり、0.3~0.7mmが特に好ましい。光学的特性については、全光線透過

率は80%以上が好ましい。

【0019】本発明のプラスチック積層シートは、ガラスと同様に、光エレクトロニクス素子用基板として、透明導電加工等の2次加工をすることができるが、加工条件としては、透明導電フィルムで実施されている条件を参考にしながら最適な条件を見出す必要がある。また、ガラス基板と異なり、酸素、水蒸気等に対するバリアー性能は落ちるため、必要に応じ、エチレン・ビニルアルコール共重合体やポリ塩化ビニリデン等の有機系ガスバリアー加工や、シリカ・アルミナ等からなる無機系ガスバリアー加工を行う。

【0020】一方、前記した如く、少なくとも一つの第1層に予め機能を付与することも可能である。例えば、第1層を構成するフィルムを予め延伸し一定の複屈折性を付与して位相差フィルムとした後、積層シート化することにより位相差フィルムを一体化させたプラスチック積層シートを得ることができる。この場合、第1層を構成する位相差フィルムは高いガラス転移温度を有するため、加熱ラミネートにおいても、余りリターデーションが低下しないという特徴を有しており、高度にリターデーションを制御されたシートを得ることができる。

【0021】位相差フィルムからなる第1層を第2層の両面に設ける場合において、第1層の位相差フィルムの光軸を相互に並行に保った場合、得られたシートの位相差は、それぞれの総和となる。このように第1層を配置した場合、一つの第1層で位相差を発現させた場合と比較し、得られたシートの反り等、好ましくない変形を防止することができる。また、第1層を構成するそれぞれの位相差フィルムは、得られた液晶表示装置のコントラストを向上させる等、特性向上の目的で、その光軸を適度に交差させて配置することも好ましい。通常、STN液晶表示装置としては基板以外に複数枚の位相差フィルムを必要とするが、このような構成をとることにより、基板材料が複数の位相差フィルムの機能を有しているため液晶表示装置の構成を簡単にすることができるという利点を有する。2つの第1層がなす相対的な光軸の角度は、液晶表示装置を設計する諸パラメータとの関連で様々な決められるものである。本積層シートによれば、必要とする相対角度を有するものを容易に得ることができる。また、本積層シートは、第1・第2層以外の層を更に設けることを制限するものではない。2つの第1層は、そのリターデーション値は同じであっても異なったものであってもよい。更に、必要であれば、これら第1層を構成する材料の種類を変えてもかまわない。

【0022】また、表面に透明導電層を有するフィルムを第1層として用いることにより、透明導電性プラスチック積層シートを得ることができる。更に、一つの第1層フィルムに位相差フィルム、別の第1層フィルムに透明導電性を有するフィルムを用いることにより、位相差・透明導電一体型プラスチック積層シートを得ることも

できる。

【0023】本発明のプラスチック積層シートは、耐熱性と光学特性の点からガラスと共用又は互換可能であり、広く、光エレクトロニクス素子用の基板として有用である。更に、ガラスと異なり耐衝撃性に優れ、かつ軽量であるため、大面積化が要求されている液晶表示素子用の基板材料として特に有用である。

【0024】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0025】実施例1

第1層の材料として、ビスフェノールA型ポリカーボネート50重量%と、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン/テレフタル酸/イソフタル酸(モル比2/1/1)からなるポリアリレート(Tg280℃)50重量%の混合物からなる溶剤キャスト法により製膜された、ガラス転移温度が215℃、リターデーションが8nmである75μm厚のA4版サイズのフィルムを用い、第2層の材料として、溶剤キャスト法により製膜されガラス転移温度が150℃、リターデーションが13nmである120μm厚のビスフェノールA型ポリカーボネートフィルムを用い、第2層を第1層2枚で挟み、真空ラミネート機で145℃にて仮圧着した。その後、ガラス板で挟み185℃に加熱・本圧着し、強固に融着した270μmの積層シートを得た。得られた積層シートのTMA分析による軟化温度は245℃であり、第1層単独のフィルムとはほぼ同程度の軟化温度を示した。一方、ポリカーボネートの軟化温度は180℃であった。また、作成した積層シートは200℃で20kg/cm²で加圧しても、その形態を保持し、リターデーションは17nmと、優れた耐熱性と光学的等方性を有していた。また、表面粗さは、平均で0.030μmであった。

【0026】実施例2

第1層の材料として、ビスフェノールA型ポリカーボネート50重量%と4,4'-(α-メチルベンジリデン)ビスフェノール/テレフタル酸/イソフタル酸(モル比2:1:1)からなるポリアリレート(Tg240℃)50重量%の混合物からなる溶剤キャスト法により製膜されたガラス転移温度が195℃、リターデーションが11nmである75μm厚のA4版サイズのフィルムを用い、第2層の材料として、溶剤キャスト法により製膜されガラス転移温度が150℃、リターデーションが13nmである120μm厚のビスフェノールA型ポリカーボネートフィルムを用い、第2層を第1層2枚で挟み、真空ラミネート機で145℃にて仮圧着した。その後、ガラス板で挟み180℃に加熱・本圧着し、強固に融着した270μmの積層シートを得た。得られた積層シートのTMA分析による軟化温度は225℃であり、第1層単独のフィルムとはほぼ同程度の軟化温

度を示した。一方、ポリカーボネートの軟化温度は180℃であった。また、作成した積層シートは185℃で20kg/cm²で加圧しても、その形態を保持し、リターデーションは19nmと、優れた耐熱性と光学的等方性を有していた。また、表面粗さは、平均で0.025μmであった。

【0027】実施例3

第1層の材料として、ビスフェノールA型ポリカーボネート60重量%と9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン/テレフタル酸/イソフタル酸(モル比2:1:1)からなるポリアリレート(Tg310℃)40重量%の混合物からなる溶剤キャスト法により製膜されたガラス転移温度が214℃、リターデーションが10nmである75μm厚のA4版サイズのフィルムを用い、第2層の材料として、溶剤キャスト法により製膜されガラス転移温度が150℃、リターデーションが13nmである120μm厚のビスフェノールA型ポリカーボネートフィルムを用い、第2層を第1層2枚で挟み、真空ラミネート機で145℃にて仮圧着した。その後、ガラス板で挟み185℃に加熱・本圧着し、強固に融着した270μmの積層シートを得た。得られた積層シートのTMA分析による軟化温度は240℃であり、第1層単独のフィルムとはほぼ同程度の軟化温度を示した。一方、ポリカーボネートの軟化温度は180℃であった。また、作成した積層シートは180℃で20kg/cm²で加圧しても、その形態を保持し、リターデーションは19nmと、優れた耐熱性と光学的等方性を有していた。また、表面粗さは、平均で0.025μmであった。

【0028】実施例4

実施例1で用いた第1層のブレンドフィルムを自由端一軸延伸により縦一軸延伸を行いリターデーションが390nmを有する位相差フィルムを得た。この位相差フィルムと未延伸の厚さ75μmを有する実施例1の第1層のブレンドフィルム第1層として用い、第2層の材料として、溶融押出法により成形された20nmのリターデーションを有する200μm厚のポリカーボネートフィルムを用い、実施例1と同様に加熱融着を行い、位相差フィルムが一体となった340μm厚の積層シートを得た。得られた積層シートは、380nmのリターデーションを有していた。また、面内のリターデーション分布は7nmと良好な均一性を有していた。

【0029】実施例5

実施例1において、第1層材料として用いたブレンドフィルム、及び該ブレンドフィルムの方の表面に、SiO_xからなるガスバリアー層、ITOからなる透明導電層を順次設けた、厚さ75μm、表面抵抗60Ω/□を有する透明導電フィルムを第1層の材料として用い、第2層の材料として、溶融押出法により成形された20nmのリターデーションを有する200μm厚のポリカーボ

ネットフィルムを用い、ポリカーボネートフィルムを上記2種類のポリアリレートフィルムで挟み、実施例1と同様に加熱融着を行い、表面に透明導電層を有する積層シートを得た。得られた積層シートは、厚みが $350\mu\text{m}$ であり、表面抵抗が $45\Omega/\square$ であった。

【0030】実施例6

実施例4記載の位相差フィルム、及び、実施例5記載の透明導電フィルムをそれぞれ第1層として用い、第2層の材料として、溶融押出法により成形された 20nm のリターデーションを有する $200\mu\text{m}$ 厚のポリカーボネートフィルムを用い、実施例1と同様に加熱融着を行い、表面に透明導電層を有し、しかも位相差を有する積層シートを得た。得られた積層シートは、厚みが $345\mu\text{m}$ であり、 385nm の位相差と $45\Omega/\square$ の表面抵抗を有していた。

【0031】実施例7

実施例1で得られた積層シートを用い、真空スパッタリング法にて、 SiO_x 層を 500\AA 、 ITO 層 1000\AA を順次形成させ、バリアー層と透明導電層を有する耐熱性透明基板を作成した。得られた耐熱性透明基板は、表面抵抗が $52\Omega/\square$ 、酸素透過性が $1.2\text{cc}/\text{m}^2/\text{day}$ 以下であった。

【0032】

【発明の効果】叙上のとおり、本発明により耐衝撃性、剛性を備えるとともに、光学的特性に優れた耐熱性透明プラスチック積層シートが提供される。本プラスチック積層シートは、光エレクトロニクス分野、特に液晶表示装置分野でのガラスに代わる光学基板として有用である。